

## ВЛИЯНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ ФАКТОРОВ ИОНИЗАЦИОННОГО ПРОЦЕССА НА ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ИЗОЛЯЦИОННЫХ РЕЗИН

М. Н. ТРЕСКИНА, О. Н. СОКОЛОВСКИЙ, Н. В. ЕРЕМЕНКО, В. В. НОСОВ

(Представлена научным семинаром кафедры электроизоляционной  
и кабельной техники)

В настоящей работе приведены результаты исследований изменения структуры и некоторых свойств вулканизатов при различных режимах старения:

- 1) при воздействии полного процесса ионизации в закрытой камере в атмосфере воздуха;
- 2) при воздействии только продуктов разряда;
- 3) при воздействии частичных разрядов в атмосфере азота;
- 4) при тепловом старении при 100°С.

Для исследования выбрана модель резины ТСШМ-40, ненаполненная (№ 140) и наполненная (№ 144).

Состав исследуемых вулканизатов приведен в табл. 1.

Таблица 1  
Состав моделей резины ТСШМ-40

Состав моделей резин	Вес, состав на 100 в. ч. каучука	
	№ 140	№ 144
НК	50	50
СКД	50	50
ZnO	5	5
Стеарин	1	1
Тиурам	3,5	3,5
Сантофлекс УР	—	—
Мел химический	—	35
Тальк	—	82
Парафин	—	75

Образцы изготавливались вулканизацией резиновой смеси в прессе. Учитывая, что реакции в процессе ионизационного старения резин будут протекать с поверхностного слоя, для исследований выбраны образцы малых толщин (0,25÷0,35 мм), что увеличивает чувствительность изучаемых характеристик при изменении структуры вулканизатов.

Известно, что для резин, выполненных на основе непредельных каучуков, разрушительны реакции взаимодействия с озоном, кислородом. Можно предположить, что при ионизационном старении превалирует химический механизм воздействия

частичных разрядов. В таком случае можно ожидать накопления кислородсодержащих групп, будут проходить процессы деструкции линейных цепей полимера, разрушение серных мостиков, а также сшивка через кислородные мостики. При химической природе воздействия тепловой фактор и ультрафиолетовое излучение можно рассматривать как иницирующие факторы.



Известно, что при облучении резин частицами высоких энергий, возможна радиационная сшивка, сопровождающаяся окислительными процессами. В инфракрасных спектрах пленок вулканизатов, подвергнутых ионизационному старению, по сравнению со спектрами исходных образцов наблюдаются существенные изменения. На рис. 1 представ-

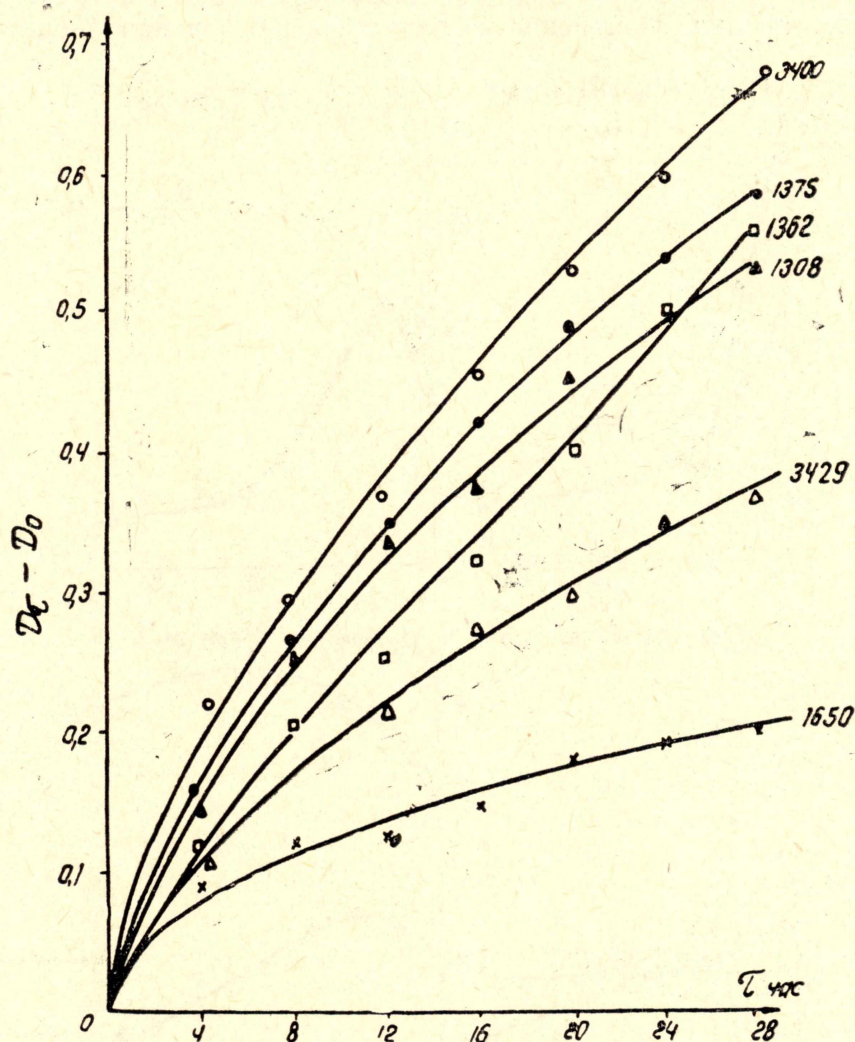


Рис. 1. Кинетика изменения оптической плотности отдельных полос поглощения вулканизата 140 в процессе ионизационного старения

лена кинетика изменения оптической плотности отдельных полос поглощения вулканизата № 140 в процессе ионизационного старения. Наблюдается увеличение полосы поглощения при  $3400 \text{ см}^{-1}$ , характерной для валентных колебаний гидроксильных групп в спиртах [1]. Одновременно происходит значительное увеличение интенсивности полосы поглощения при  $1308 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей плоскостным деформационным колебаниям гидроксильных групп в спиртах и валентным колебаниям  $\text{C}=\text{O}$ -групп в кислотах [1]. Наблюдается рост и расширение полосы поглощения при  $1650 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на увеличение количества связей  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}=\text{O}$ , сопряженных с двойной связью. Наряду с увеличением количества кислородсодержащих групп в процессе старения наблюдается образование и значительный рост концевых метильных групп, колебаниям которых соответствует полоса поглощения при  $1375 \text{ см}^{-1}$  и, по-видимому, при  $1362 \text{ см}^{-1}$  [1]. Появление кислородсодержащих



групп и деструкция приводит к увеличению полярности системы, а также диэлектрической релаксации и электропроводности. Перестройка пространственной сшивки вулканизата должна изменить энергию активации как дипольной релаксации, так и процесса электропроводности.

В работе изучалось изменение электропроводности и диэлектрических потерь вулканизатов под действием различных факторов ионизационного старения. Изменение  $\rho_v$  ненаполненного и наполненного вул-

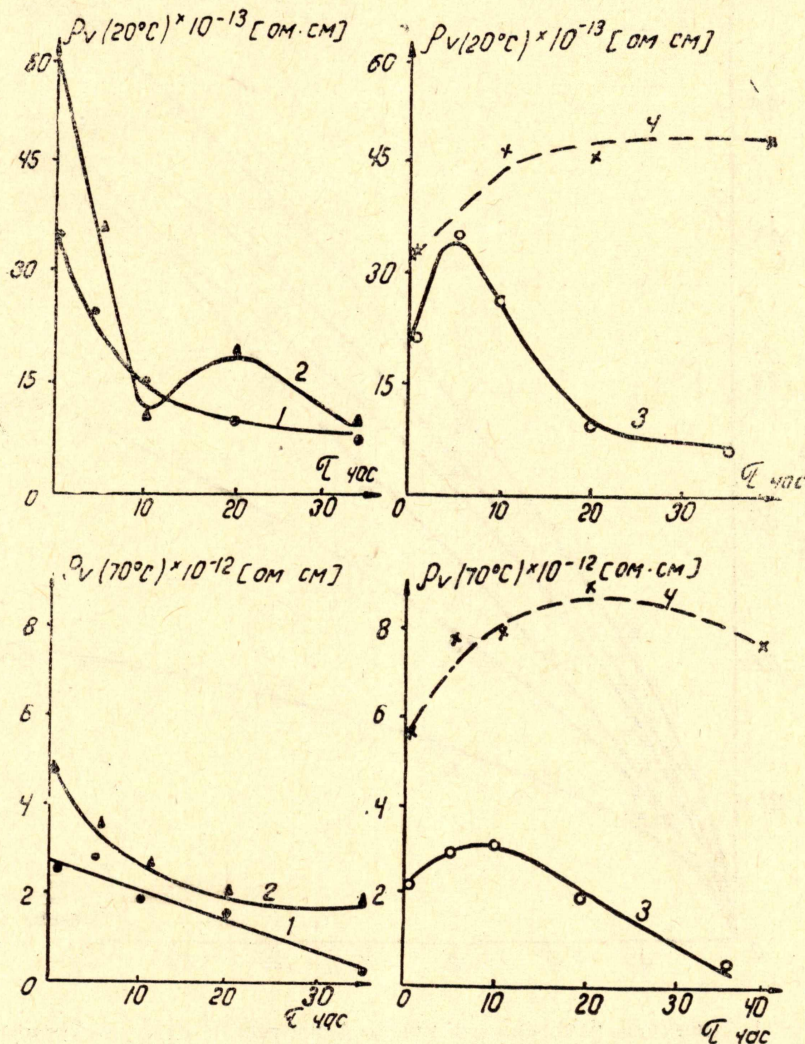


Рис. 2. Изменение  $\rho_v$  вулканизата 140 со временем старения при воздействии частичных разрядов (1), продуктов разряда (2), частичных разрядов в атмосфере азота (3), теплового старения (4)

канизатов при всех вариантах старения показаны на рис. 2 и 3. Как видно из рис. 2, изменение  $\rho_v$  ненаполненного вулканизата под действием полной ионизации и только продуктов разряда подобны: наблюдается уменьшение  $\rho_v$  как при  $20^\circ\text{C}$ , так и при повышенных температурах. При тепловом старении при  $100^\circ\text{C}$  (в атмосфере воздуха) вследствие довулканизации происходит увеличение  $\rho_v$ , следовательно, тепловой эффект при действии частичных разрядов на ненаполненные вулканизаты имеет второстепенное значение.

При воздействии полной ионизации или продуктов разрядов окислительные процессы приводят к деструкции линейной цепи полимера, вследствие чего уменьшается энергия активации процесса проводимости.



Окисление примесей приводит к увеличению примесной проводимости (рис. 2). Распад гидроперекисей, изоозонида, серных связей приводит к образованию свободных радикалов, низкомолекулярных «осколков» полимера, что является причиной увеличения высокотемпературной

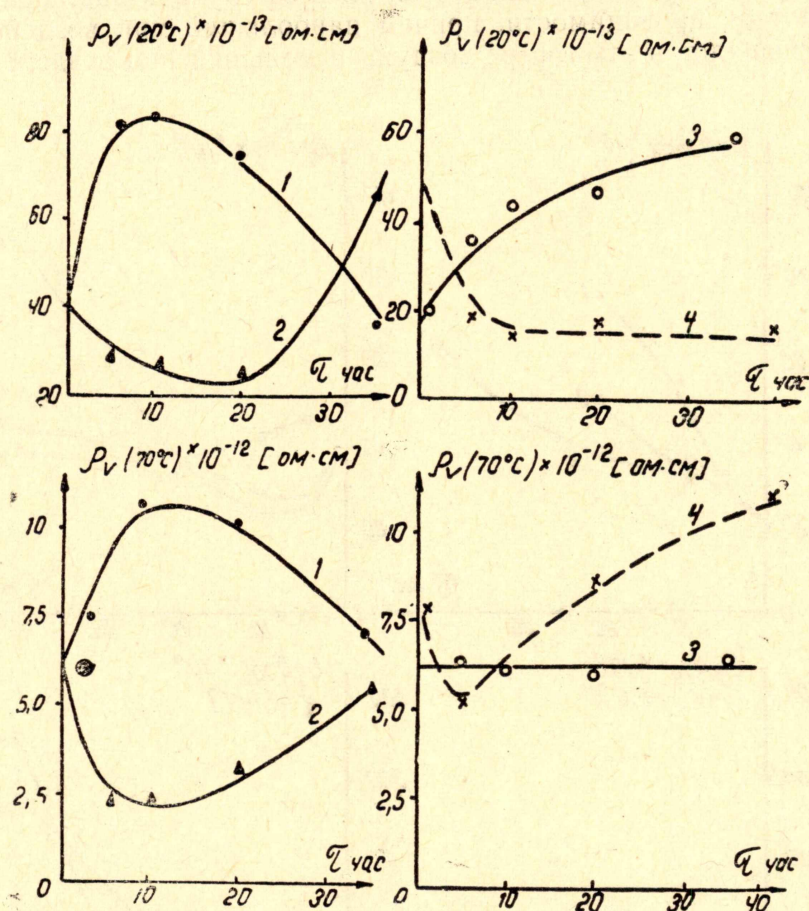


Рис. 3. Изменение  $\rho_v$  вулканизата 144 со временем старения при воздействии частичных разрядов (1), продуктов разряда (2), частичных разрядов в атмосфере азота (3), теплового старения (4)

электропроводности ненаполненного вулканизата со временем старения. В процессе воздействия частичных разрядов на вулканизаты в атмосфере азота неизбежны окислительные реакции, поэтому характер изменения  $\rho_v$  при длительном старении подобен старению при полной ионизации.

При воздействии только продуктов разряда на наполненный вулканизат (рис. 3)  $\rho_v$  несущественно изменится со временем старения, подобно влиянию теплового старения при  $100^\circ\text{C}$ . При воздействии полного процесса ионизации изменения  $\rho_v$  велики. Если старение наполненного вулканизата в продуктах разряда приводит на первой стадии к уменьшению  $\rho_v$ , то влияние суммарного эффекта ионизации — к увеличению  $\rho_v$  при  $70^\circ\text{C}$  (рис. 3). Противоположен характер изменения  $\rho_v$  и при длительном старении. Следовательно, нельзя определяющим при ионизационном старении наполненных вулканизатов считать чисто химическую природу взаимодействия. Таким образом, анализируя характер изменения электропроводности при ионизационном старении, можно считать, что, если для ненаполненных вулканизатов природа старения имеет ха-



рактар (окисление — деструкция), то для наполненных существенно влияние электронной и ионной бомбардировки.

На рис. 4 показаны изменения  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  и потерь проводимости вулканизатов со временем старения при воздействии различных факторов ионизационного процесса. Как видно, во всех случаях наблюдается рост  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ , потерь проводимости, причем наибольший при воздействии частичных разрядов в атмосфере воздуха и меньший при воздействии про-

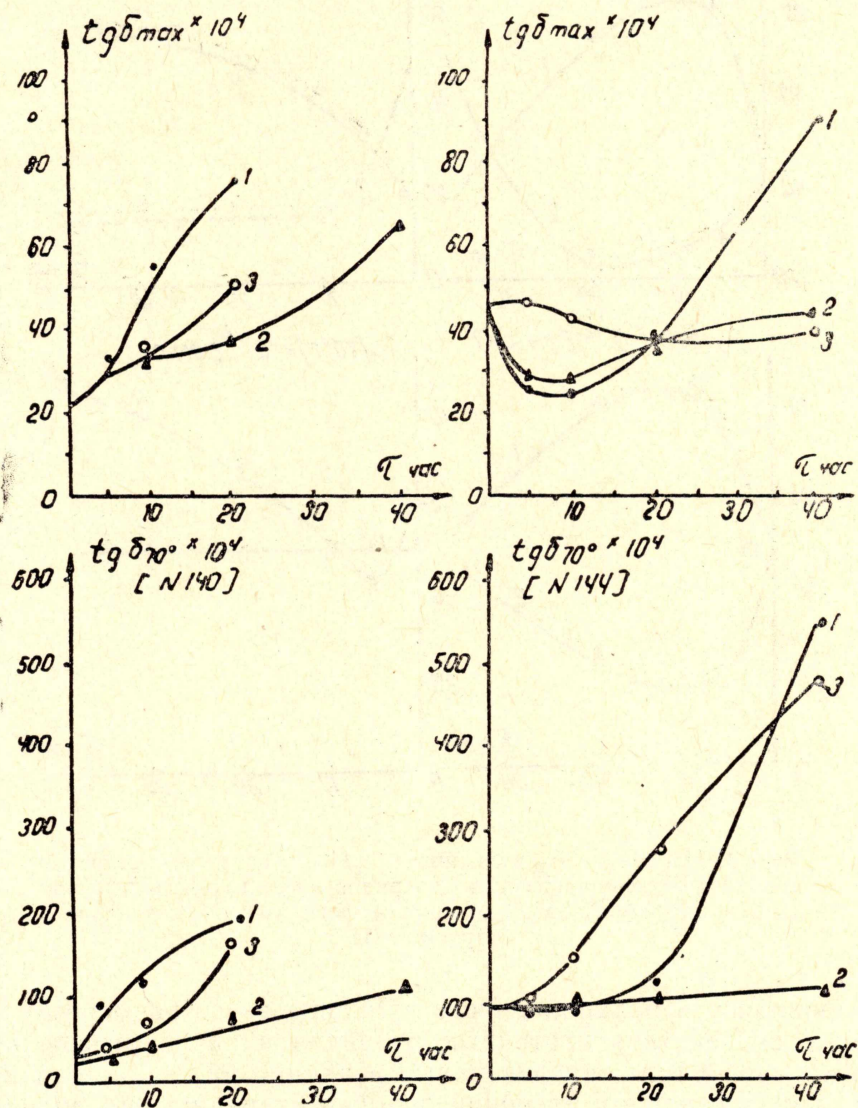


Рис. 4. Изменение  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  и  $\operatorname{tg} \delta_{70^\circ\text{C}}$  вулканизатов со временем старения при воздействии частичных разрядов (1), продуктов разряда (2), частичных разрядов в атмосфере азота (3)

дуктов разряда. Полученные данные можно объяснить следующим образом. Первопричиной изменения структуры вулканизатов в результате воздействия частичных разрядов является электронно-ионная бомбардировка. Однако для незащищенного вулканизата № 140 процесс изменения структуры носит химический характер, то есть основными разрушающими агентами являются  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ , окислы азота и т. д. Это подтверждается характером зависимостей  $\operatorname{tg} \delta_{\max} = f(\tau)$  и  $\operatorname{tg} \delta_{70^\circ\text{C}} = f(\tau)$  для вулканизата № 140 подобен для всех трех случаев старения.



У защищенного вулканизата № 144 зависимости максимума диэлектрических потерь и потерь проводимости носят сложный характер. При воздействии частичных разрядов в атмосфере инертного газа (азота), величина  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$  со временем старения не меняется. При воздействии же других факторов старения даже снижается (что говорит о сшивке) в первые часы старения, а затем возрастает. Подобные данные получены при старении полимерных диэлектриков частичными разрядами в работе [2]. Можно сделать предположение, что при ионизационном старении вулканизата № 144 основную роль в изменении структуры играет электронно-ионная бомбардировка и только при более длительном старении все большее влияние начинает оказывать химическая природа механизма старения.

Сравнивая изменения свойств ненаполненного вулканизата при воздействии суммарного процесса ионизации и при воздействии только продуктов разряда (изменения свойств подобны), можно высказать предположение о химической природе механизма разрушения ненаполненного вулканизата частичными разрядами. При воздействии частичных разрядов на наполненные защищенные вулканизаты значительна роль электронной и ионной бомбардировки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963.
  2. В. М. Кириленко. Исследование частичных разрядов и их разрушающего действия на полимерные диэлектрики. Кандидатская диссертация. Киев, 1969.
-